

⑫ 公開特許公報(A)

平1-201023

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成1年(1989)8月14日

C 01 G 23/00
B 01 J 21/06
32/00Z-7202-4G
Z-8017-4G
8017-4G

審査請求 有 請求項の数 16 (全7頁)

⑭発明の名称 安定化された特性を有する酸化チタン

⑮特 願 昭63-252203

⑯出 願 昭63(1988)10月7日

優先権主張 ⑰1987年10月9日⑱フランス(FR)⑲87/13954

⑳発明者 バトリス・ノルティエ フランス国ロマンビル、アレ・デ・フォーベツト、2
 ㉑発明者 ミシエル・ステール フランス国サンテティエンヌ、リュ・ド・ラ・コンバンシ
 オン、4
 ㉒発明者 ミシエル・ビジョラ フランス国ラ・タローディエール、アレ・ド・レタン、12
 ㉓発明者 ジャンリュク・エブラール フランス国シヨワジ・ル・ロワ、リュ・ダルト、10
 ㉔出願人 ローヌブーラン・シ ミ フランス国92408クールブボワ、ケ・ポール・ドゥーメ、
 25
 ㉕代理人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 安定化された特性を有する酸化
チタン

2. 特許請求の範囲

- 1) 金属元素であって、周囲温度で安定な該金属元素の酸化物と該金属元素の他の原子価の酸化物との間の生成自由エンタルピーの差が該金属元素1モル当たり200Kジュール以上であるものから構成される熱安定剤の少なくとも1種を含有することを特徴とするアナターゼ型酸化チタン。
- 2) 前記金属元素とチタン元素の間のモル比が0.001~0.15であることを特徴とする請求項1記載の酸化チタン。
- 3) 前記モル比が0.001~0.05、好ましくは0.002~0.02であることを特徴とする請求項2記載の酸化チタン。
- 4) 前記金属元素がアルカリ、アルカリ土金属、ランタニド、遷移金属、アルミニウム、けい素及

びこれらの元素の混合物よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の酸化チタン。

- 5) 前記金属元素がアルミニウム、ジルコニウム、ランタン、カルシウム、バリウム及びネオジムよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項4記載の酸化チタン。
- 6) 請求項1~5のいずれかに記載の酸化チタンを含むことを特徴とする触媒担体。
- 7) 請求項1~5のいずれかに記載の酸化チタンを含むことを特徴とする触媒。
- 8) 酸化チタンを前記金属元素の化合物と混合し、得られた生成物を300℃以上の温度で焼成することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の酸化チタンの製造方法。
- 9) 前記金属元素の化合物が、酸化チタンが可溶性でない溶媒に可溶性の塩であり、そして酸化チタンが溶液によって含浸されることを特徴とする請求項8記載の方法。
- 10) 可溶性の塩が金属元素の塩化物又は硝酸塩で

あることを特徴とする請求項9記載の方法。

11) 溶媒が水及びエタノールのようなアルコールよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項9又は10記載の方法。

12) 金属塩が含浸された後に焼成期間中に熱分解されることを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の方法。

13) 含浸された後に金属元素が酸化チタンの表面に沈着せしめられることを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の方法。

14) チタン元素と前記金属元素を酸化物又は水酸化物のような不溶性化合物の形で共沈させることによって混合物を得ることを特徴とする請求項8記載の方法。

15) 前記混合物がチタン元素の固体化合物と金属元素の固体化合物と混合し、これらの固体を高められた温度で互に反応させることによって得られることを特徴とする請求項8記載の方法。

16) 前記化合物がチタン及び金属元素の酸化物であることを特徴とする請求項15記載の方法。

しかしながら、この化合物の特性は熱安定性ではなく、500℃以上の温度での加熱は、

・触媒の有効性に有害な比表面積の低下、

・750℃以上の温度ではルチル相への変換とともに触媒特性の大きな減少

を伴う。

硫酸塩の添加によってこれらの現象を低下させることができる。硫酸塩を含有する酸化チタンの製造方法は、仏国特許第2,438,690号及び同2,418,773号に記載されている。

しかしながら、この硫酸イオンの存在はアナターゼの表面の反応性を変えてしまい、そしてこの物質の触媒活性又は触媒活性相による含浸力の大きな減少及び損失さえも伴う。

[発明が解決すべき課題]

したがって、本発明は、工業用触媒の通常の作動条件下で熱安定化された特性、特に比表面積の非常に低く又は何ら認められないような低下速度を有するアナターゼ型酸化チタンを提供することによって前記のような従来技術の欠点をなくすこ

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、安定化された特性を有する酸化チタン、この酸化チタンの製造方法並びにこの生成物を触媒及び触媒担体として使用することに関する。

さらに詳しくは、本発明は、比表面積及びルチル型への変換のレベルで熱安定性が向上されたアナターゼ型の酸化チタンに係る。

[従来技術と問題点]

酸化チタンは、これを工業的利益のある多くの化学反応における触媒活性物質とする表面特性を持っている。その例としてクラス反応があげられる。

また、これらの特性は、この酸化チタンを特に排出物の脱硝反応における触媒担体として使用するのを可能ならしめる。

酸化チタンは三つの結晶相を持っている。アナターゼは触媒領域において使用するのに好適な結晶相である。

とを目的とする。さらに、アナターゼからルチル型への変換は遅延化され、したがってこれが酸化チタンの触媒特性の熱安定性又は含浸力を向上させることになる。

[課題を解決すべき手段]

このため、本発明は、金属元素であって、周囲温度で安定なこの金属元素の酸化物と該金属元素の他の原子価の酸化物との間の生成自由エンタルピーの差が該金属元素1モル当り200Kジュール以上であるものから構成される熱安定剤の少なくとも1種を含有することを特徴とするアナターゼ型酸化チタンを提供する。

ここで、「酸化物」とは、その化学結合がイオン性でありかつ陰イオンが O^{2-} イオンであるような結晶化した又は非晶質の固体状態の化合物を意味する。

生成自由エンタルピーについては、サムソノフ著「酸化物ハンドブック(The oxide Handbook)」(ニューヨークのIFI/プレナム社発行)に記載されている。

好ましくは、本発明に好適な金属元素は、周囲温度で安定な唯一の酸化物しか与えないようなものである。

これらの金属元素は、本発明の特徴に従って、アルカリ、アルカリ土金属、ランタニド、アルミニウム、けい素、遷移金属及びこれらの元素の混合物よりなる群から選ばれる。

本発明の好ましい特徴に従えば、金属元素は、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、カルシウム、バリウム及びネオジムよりなる群から選ばれる。

本発明の他の特徴に従えば、金属元素と酸化チタンのチタン元素との間のモル比は約0.001～0.15、好ましくは0.001～0.05、さらに好ましくは0.002～0.02の間である。

また、本発明は、本発明に従って安定化された特性を持つ酸化チタンを含有する触媒及び触媒担体を目的とする。触媒として使用される酸化チタンは、それ自体で触媒作用を有するか又は酸化チタンの触媒特性に作用を及ぼす多くの他の金属と

し、次いで要すれば乾燥し、得られた生成物を約300℃以上の温度で焼成することからなる。

この方法の第一の態様によれば、金属元素の化合物は、酸化チタンが可溶性でない溶媒に可溶である塩である。したがってその塩の溶液が酸化チタンに含浸される。この場合、酸化チタンは次いで乾燥され、焼成される。

酸化チタンの含浸は、知られた各種の方法で、例えば、溶液の容積が酸化チタンの細孔容積以下である乾式含浸又は溶液の容積が酸化チタンの細孔容積よりも大である過剰量による含浸によって実施される。

好適な金属元素の好ましい塩は、その陰イオンを熱的又は化学的経路で除去することができる可溶性の塩である。したがって、塩化物、硝酸塩、硫酸塩及び類似物が好適な塩であり、そして特に塩化物及び硝酸塩が本発明の好ましい塩となる。

本発明の好適な溶媒としては、水及びアルコール類をあげることができる。後者のうちではエタノールが好ましい溶媒である。

組合せることができる。例えば、本出願人の仏国特許第2,224,203号及び同2,502,532号に特に記載され、クラウス反応に使用される酸化チタンを基材とした触媒があげられる。

触媒担体として使用される本発明の酸化チタンは他の酸化物と組合せ、そしてその表面に多くの触媒相を担持することができる。

しかして、本発明の酸化チタンは、ニトロ化合物を含有する排出物の処理用触媒の担体として使用することができ、この用途の場合には、酸化チタンは特に酸化バナジウム、酸化タングステンを含有する活性相を担持している。

本発明の酸化チタンの他の使用例は、オルトキシレンのような有機化合物の注意深い酸化のための触媒の実施である。この場合の触媒は本発明の酸化チタン担体上に担持されたバナジウムを含有する活性相よりなる。

本発明の他の目的は、本発明の酸化チタンの製造方法にある。この方法は、酸化チタンと熱安定剤として使用される金属元素の化合物とを混合

塩が化学分解性であるとき、例えば塩化物であるときは、金属元素は、含浸させた後に、例えば、塩の加水分解により酸化チタンの表面上に沈着せしめられる。この加水分解は、例えば、溶媒がアルコールであるときは水蒸気によって、或るいは溶媒が水であるときは塩によって実施することができる。

本発明方法の第二の実施態様によれば、酸化チタンと金属元素はチタンの硫酸塩、塩化物、オキシ塩化物のような塩の如きチタン化合物と金属元素の化合物とを含有する溶液から同時に共沈せしめられる。この態様では、チタンと金属元素は一般に酸化物または水酸化物として沈着せしめられる。

本発明方法の第三の実施態様によれば、金属元素の化合物が固体状態で酸化チタンに添加され、そしてミキサーでの混合、次いで両粉末を反応させるため高められた温度で加熱が行われる。この方法は「シャモッタージュ(chamottage)」と称される。

有利には、化合物として金属元素の酸化物が使

用される。

酸化チタンに対する金属元素の作用効果は、ドーブ剤とみなすことができる。事実、金属元素は酸化チタン中で陽イオン形で存在するものと思われる。これらの陽イオンは真の酸化チタン内の空隙の濃度を驚くほどにかつ予期しない程度に減少させる作用効果を有する。酸化チタンの比表面積の低下から考えられる可能なメカニズムの一つは空隙の移動による物質移動及びそれらの相互消滅であるので、空隙数の減少は物質移動の速度、したがって比表面積の降下を減少させることができる。

しかし、この金属元素の作用効果の理論的説明は全く例示にすぎず、本発明を制限するものと考えすることはできない。

本発明のその他の目的、特徴及び利点は、例示としてのみ示す下記の実施例及び添附の図面から明らかとなる。

第1図は、本発明に従う酸化チタンと純酸化チタンとの575℃における比表面積の経時変化を

水洗する。生成物を120℃で16時間乾燥し、400℃で3時間焼成する。

X線回折図形はアナターゼ相を明らかにし、また後記のBET法に従って測定された比表面積は100 m^2/g であった。

この物質は以下荷号Aで表わす。

比表面積の測定試験

BET法に従って77°Kでの窒素吸着等温曲線から比表面積の測定を行う。標準化はヘリウムで行う。使用した装置は商品名「マイクロメリテックス2100E」として市販されている。

酸化チタンの老化試験

高められた温度での焼成又は保持を炉で行う。焼成又は保持期間は試験温度に予め加熱された炉に試験片を導入する時点と試験片を加熱炉から取出す時点との間とする。

例2～16

これらの例は、例1で得た酸化チタンから含浸法を用いた本発明の酸化チタンを製造する場合を例示する。

表わす。

第2図は、本発明に従う酸化チタンのルチル型への変換率を750℃での焼成時間の関数として表わす。

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。

例 1

ここでは、オキシ塩化チタン(TiOCl_2)からのアナターゼ型酸化チタンの製造例を示す。しかし、この酸化チタンは、既知の全ての方法によって、特に、本発明の範囲から逸脱することなくイルメナイトから製造することができる。事実、金属元素のドーブ作用はこれら酸化チタンの製造方法の如何にかかわらずアナターゼ型の酸化チタンに対して同等のものである。

溶液1kgにつき1.95モルのTi濃度を有するオキシ塩化チタン水溶液を濃アンモニアにより中和する。中和終了時のpHは7.8である。媒体を30分間かきまぜた後、溶液を濾過し、回収したケーキを洗浄水中に塩化物イオンが存在しなくなるまで

下記の表1には、各元素につき可溶化された金属化合物、使用した溶媒及び得られた物質中の金属元素対チタン元素の原子比を示す。

これらの物質は、次の操作方法に従って製造した。まず、金属元素の塩(例3については塩化アルミニウム)を溶媒に溶解する。この溶液を、例1で得られかつるつぼに入れた5gの酸化チタン上に1滴ずつ注ぐ。含浸された物質を湿った雰囲気中に80℃で20時間保持する。次いで物質をオーブンで110℃で6時間乾燥する。得られた物質のそれぞれにアルファベット符号をつける。

表 1

例	TiO ₂	金属元素の化合物	溶 媒	金属元素/ Ti原子比
2	B	AlCl ₃	エタノール	0.0034
3	C	AlCl ₃	"	0.00068
4	D	TaCl ₅	"	0.0226
5	E	LaCl ₃	"	0.0174
6	F	La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	"	0.0174
7	G	LaCl ₃	"	0.00174
8	H	Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	"	0.01805
9	I	NaCl	水	0.00288
10	J	KCl	水	0.00488
11	K	CaCl ₂	エタノール	0.00502
12	L	Ba(NO ₃) ₂	水	0.01719
13	M	ZrCl ₄	エタノール	0.0114
14	N	Ni(NO ₃) ₂	"	0.00735
15	Q	AlCl ₃ +LaCl ₃	"	Al 0.00169 La 0.0087
16	T	NaCl	水	0.043

例 1 7

例 1 で得られた酸化チタン A をデグサ社より商品名「アエロシル 200 V」として市販されているシリカと混合する。得られた固体混合物を 350℃で 6 時間焼成する。得られた物質（符号 O を付する）は 0.00257 に等しい Si/Ti 原子比を示す。

例 1 8

この例の操作態様は、酸化チタンを製造するための例 1 の態様と類似する。ただし、中和する前にオキシ塩化チタン溶液に硝酸ランタン La(NO₃)₃・6H₂O を TiO₂ 1 モル当り 0.010 モルの La を含有する溶液を得るように添加する。このようにして得られた溶液を例 1 に示した操作に従って処理する。得られた物質 R は 0.0174 に等しい La/Ti 原子比を示す。

例 1 9

この例の操作態様は、例 1 のものと類似する。ただし、オキシ塩化チタン溶液の中和は、チタン 1 モル当り 0.01 モルのけい素を含有する溶液を得るためにけい酸テトラエチルアンモニウム水溶液

によって行う。次いで例 1 におけるようにアンモニアにより pH 7.8 まで中和を行う。一連の操作は例 1 と同じである。得られた物質（S の符号を付する）は 0.00257 に等しい Si/Ti 原子比を示す。

例 2 0

前記の種々の酸化チタンを焼成し、下記の試験に従って老化させる。1 時間及び 7 時間焼成した後、各試験片の全てについて比表面積の測定を行う。結果を表 II に要約する。また、例 1 (A)、例 3 (C)、例 4 (D)、例 6 (F) 及び例 13 (M) については、焼成時間の関数として比表面積の変化を第 1 図に示す。

これらの曲線は、酸化チタンの比表面積の安定化に対する金属元素の確実な作用効果を明示している。

表 II

物質名	575℃で 1 時間後の 比表面積 (m ² /g)	575℃で 7 時間後の 比表面積 (m ² /g)
A	58	17
B	89	77
C	74	40
D	88	67
E	90	85
F	91	84
G	71	42
H	90	84
I	79	49
J	81	53
K	88	75
L	90	84
M	90	82
N	72	36
O	60	27
P	87	63
Q	93	85
R	90	83
S	80	42
T	70	45

例 2.1

第2図の曲線は、750℃におけるアナターゼ相からルチル相への変換に対する金属元素の作用効果を例示する。しかして、アルミニウム陽イオンの存在下では、750℃で20時間後にアナターゼの10%未満がルチルに変換されるのに対して、安定剤を含まない酸化チタンについてはこの変換は750℃で5時間後には完全になる。

また、ジルコニウム及びランタンを含有する酸化チタンについては、これは750℃でアナターゼ相を留めた。

例 2.2

クラウス法で触媒として試験すべく例1.3に従って製造した物質Mを賦形する。

この物質をバスチラーゼによって直径4mmの顆粒に賦形し、次いで110℃で4時間乾燥し、400℃で2時間焼成する。

このようにして得られた触媒を反応器に入れ、これに下記の容量組成のガスを供給する。

H₂ 6%

SO ₂	4%
COS	0.3%
CS ₂	1%
H ₂ O	28%
N ₂	60.7%

反応器内のガスの温度は225℃である。

異なった接触時間について得られた収率を表Ⅲに要約する。

表 Ⅲ

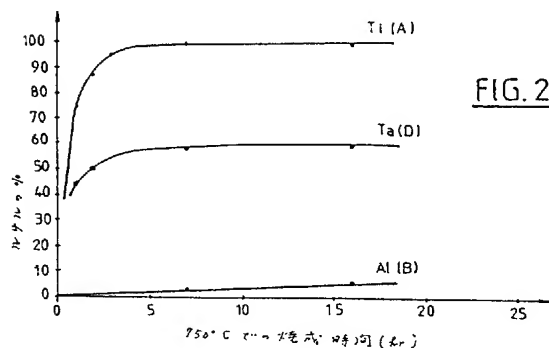
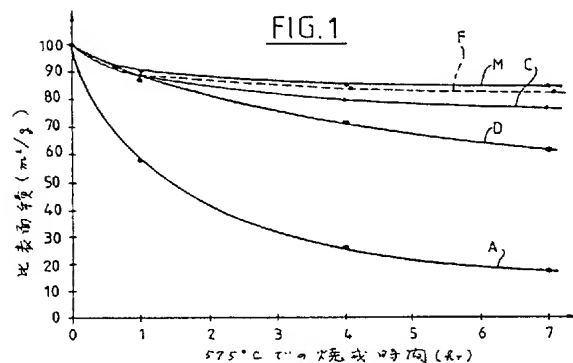
接触時間	1s	2s	3s	4s
硫黄の収率 $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$ (1)	66	66	66	66
COSの加水分解率 $COS + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	85	99	100	100
CS ₂ の加水分解率 $CS_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2S + CO_2$	71	95	99	100

(1) 反応条件に相当する硫黄の熱力学的収率は66.5%である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に従う酸化チタン(C、D、F、M)と純酸化チタン(A)との575℃における比表面積の経時変化を表わすグラフである。

第2図は、本発明に従う酸化チタン(B、D)のルチル相への変換率を750℃での焼成時間の関数として表わすグラフである。



代理人の氏名 倉内基弘

同 風間弘志



手続補正書

平成元年2月2日

特許庁長官 吉田 文毅 殿
 事件の表示 昭和63年特許願第252203号

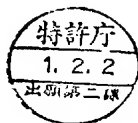
発明の名称 安定化された特性を有する酸化チタン

補正をする者
 事件との関係 特許出願人
 名称 ローヌーブーラン・シミ

代理人
 〒103
 住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号
 油脂工業会館3階 (電話273-6436番)
 氏 名 (6781) 弁理士 倉内基弘
 同
 住 所 同上
 氏 名 (8577) 弁理士 風間弘志

補正の対象
 明細書の特許請求の範囲の欄

補正の内容 別紙の通り



6) 酸化チタンを前記金属元素の化合物と混合し、得られた生成物を300℃以上の温度で焼成することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の酸化チタンの製造方法。

7) 前記金属元素の化合物が、酸化チタンが可溶性でない溶媒に可溶性の塩であり、そして酸化チタンが溶液によって含浸されることを特徴とする請求項6記載の方法。

8) 金属塩が含浸された後に焼成期間中に熱分解されることを特徴とする請求項7記載の方法。

9) 含浸された後に金属元素が酸化チタンの表面に沈着せしめられることを特徴とする請求項7記載の方法。

10) チタン元素と前記金属元素を酸化物又は水酸化物のような不溶性化合物の形で共沈させることによって混合物を得ることを特徴とする請求項6記載の方法。

11) 前記混合物がチタン元素の固体化合物と金属元素の固体化合物と混合し、これらの固体を高められた温度で互に反応させることによって得ら

本願の明細書を次のように補正する。

1. 特許請求の範囲を次のように補正する。

「1) 金属元素であって、周囲温度で安定な該金属元素の酸化物と該金属元素の他の原子価の酸化物との間の生成自由エンタルピーの差が該金属元素1モル当り200Kジュール以上であるものから構成される熱安定剤の少なくとも1種を含有することを特徴とするアナターゼ型酸化チタン。

2) 前記金属元素とチタン元素の間のモル比が0.001～0.15であることを特徴とする請求項1記載の酸化チタン。

3) 前記金属元素がアルカリ、アルカリ土金属、ランタニド、遷移金属、アルミニウム、けい素及びこれらの元素の混合物よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の酸化チタン。

4) 請求項1～3のいずれかに記載の酸化チタンを含むことを特徴とする触媒担体。

5) 請求項1～3のいずれかに記載の酸化チタンを含むことを特徴とする触媒。

れることを特徴とする請求項6記載の方法。」

PAT-NO: JP401201023A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01201023 A
TITLE: TITANIUM DIOXIDE HAVING
STABILIZED CHARACTERISTIC
PUBN-DATE: August 14, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NORTIER, PATRICE	N/A
SOUSTELLE, MICHEL	N/A
PIJOLAT, MICHELE	N/A
HEBRARD, JEAN-LUC	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RHONE POULENC CHIM	N/A

APPL-NO: JP63252203
APPL-DATE: October 7, 1988

INT-CL (IPC): C01G023/00 , B01J021/06 ,
B01J032/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain titanium dioxide having stabilized characteristics, useful as a catalyst or a catalyst carrier and less liable to the deterioration of its catalytic ability due to the

reduction of its specific surface area at the time of heating and transition to rutile phase by incorporating a heat stabilizer selected from among specified metallic elements into anatase type titanium dioxide.

CONSTITUTION: Anatase type titanium dioxide is mixed with a soln. of a soluble salt (e.g. chloride or nitrate) of an alkali metal, an alkaline earth metal, a lanthanide, a transition metal, Al or Si soluble in a solvent (e.g. water) in which titanium dioxide is not soluble to impregnate the soln. into the titanium dioxide and this titanium dioxide is fired at

COPYRIGHT: (C)1989,JPO